

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-245126

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/54

B09B 5/00

C22B 7/00

(21)Application number : 06-035689

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1994

(72)Inventor : MIYASHITA HIROICHI
OKAMOTO HIDEMASA
TOMIOKA DAIZO

(54) RECOVERY METHOD OF COBALT FROM USED LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To concentrate and recover cobalt from a used lithium secondary battery by roasting and crushing the battery, sieving, and sorting magnetically under the filter.

CONSTITUTION: First a used lithium secondary battery is roasted and crushed. It is preferable that the valuable matter after crushing has particle sizes under 3360 μ m according to JIS-Z-8801 standard sieve. With a greater particle size, the quality of valuable metal magnetically attracted object obtained in the process of magnetic selection decreases. The fragments are further sieved, wherein the mesh may be selected any appropriately, but favorable range is between 420-3360 μ m, and by this process, the sheath can made of iron remains on the filter and is removed. The small fragments are sorted magnetically, and valuable matter, in particular cobalt, is collected as magnetically attracted object. collection of valuable matter can also be made even though the whole small fragments are sorted magnetically, but a further sieving prior to magnetic sieving enables early collection of the valuable matter having large particles sizes. The favorable particle size at this later sieving stage is between 149 and 420 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3443446

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The recovery approach of the cobalt from the used lithium secondary battery characterized by sifting out a grinding object and carrying out magnetism sorting of the passing sieve after roasting a used lithium secondary battery and then grinding.

[Claim 2] It is the recovery approach of the cobalt from the used lithium secondary battery according to claim 1 characterized by performing said sieving by the 420-3360-micrometer opening.

[Claim 3] It is the recovery approach of the cobalt from the used lithium secondary battery according to claim 1 characterized by sifting out the passing sieve by the 149-420-micrometer opening further after performing said sieving by the 420-3360-micrometer opening.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of collecting a valuable metal, especially cobalt from a used lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithium cell is known as a light weight and a cell of high electric capacity. Since the lithium cobalt multiple oxide containing the cobalt which is a valuable metal as positive active material is used for this cell, it is very important from a viewpoint of a deployment of a resource to collect such valuables from a used lithium secondary battery.

[0003] Conventionally, there is no proposal concrete as an approach which collects valuables from a used lithium secondary battery. However, although some methods of collecting valuables from the primary cells and rechargeable batteries other than a lithium secondary battery are proposed, it is inapplicable to these collecting cobalt from a used lithium secondary battery.

[0004] For example, lime is added and roasted after crushing this as an approach of processing a used manganese dry battery, the roast residue is sifted out, and if a used lithium secondary battery is processed in such a process, since it becomes the roast after crushing, it oxidizes, and although there is a process which carries out magnetic separation of the plus sieve, cobalt serves as nonmagnetic and cannot be collected. Moreover, also in sieve analysis, by the approach of carrying out magnetic separation of the plus sieve, since cobalt is distributed over a passing sieve, this process is inapplicable also at this point.

[0005] Moreover, although there is also a process which obtains the nickel roasted ore which oxidizing roasting of the nickel-Cd cell was carried out [roasted ore], and volatilized Cd, and makes this the raw material for ferronickels, in the case of a used lithium secondary battery, only by roasting, impurities, such as Fe and aluminum, remain so much and Co cannot be condensed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the new approach of carrying out enriching recovery of the cobalt from a used lithium secondary battery in view of the above-mentioned situation.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned technical problem, after this invention roasts a used lithium secondary battery and then grinds it, it sifts out a grinding object and is in the recovery approach of the cobalt from the used lithium secondary battery characterized by carrying out magnetism sorting of the passing sieve.

[0008] Moreover, it is in the recovery approach of said cobalt characterized by performing said sieve analysis by the 420-3360-micrometer opening. Moreover, it is in the recovery approach of said cobalt characterized by sifting out the passing sieve by the 149-420-micrometer opening further, after performing especially said sieving by the 420-3360-micrometer opening.

[0009]

[Function] In this invention, a used lithium secondary battery is roasted first. This roast performs polyvinylidene fluoride which is the binder of active materials, such as 6 phosphorus-fluoride acid lithiums which are electrolyte components, such as porosity polypropylene used for a separator, in order to decompose, burn or volatilize organic materials, such as a N-methyl-2-pyrrolidone which is the mixture of an active material and a binder, and to remove them. 350 degrees C or more of roast temperature are 500 degrees C or more preferably. 1000 degrees C is enough as an upper limit. In this roast, valuables, such as Co, are contained into the sheathing can, and since the inside of a sheathing can serves as

reducibility with the organic substance which volatilized, it does not oxidize.

[0010] Next, a roast object is crushed and ground. This grinding is for making easy to separate from the valuables which a binder and a solvent are removed by said roast and are very easy to become a powder, and these valuables by next sieving or next magnetism sorting a copper network, copper foil, etc. which are used as a negative-electrode charge collector, such as aluminium foil used as a positive-electrode charge collector which is comparatively hard to be crushed, and an iron cylindrical sheathing can.

[0011] As for grinding, it is desirable to carry out so that valuables may serve as grain size of less than 3360 micrometers of JIS-Z-8801 standard sieves. In a larger grain size than 3360 micrometers, the valuable metal grace of the magnetic adhesives obtained at the process of the next magnetism sorting falls. Independent or the shredding equipment combined and used can use a well-known impact, friction, shear, and compression for crushing and grinding suitably.

[0012] Furthermore, a grinding object is sifted out. Although the grain size of sieving is chosen suitably, a 420 to 3360 micrometers opening is desirable. The debris of an iron cylindrical sheathing can is removed as a plus sieve by this process.

[0013] Next, magnetism sorting of the passing sieve is carried out, and valuables, especially cobalt are collected as magnetic adhesives. Although valuables are recoverable even if it carries out whole-quantity magnetism sorting of the passing sieve, the coarse valuables of whenever [grain / which sifts out further before magnetism sorting] can be collected at an early stage, and the scale of a magnetism selector can be made small. Although what is necessary is just to choose the grain size of sieving of this latter part suitably, 149 to 420 micrometers are desirable. Since the passing sieve contains impurities, such as carbon, it carries out magnetism sorting and collects valuables, especially cobalt as magnetic adhesives.

[0014] Although the collected valuables contain Cu, nickel, aluminum, etc. other than Co, after they dissolve with an electric furnace as it is and remove a slag, they can be refined by general approaches, such as an acid leach.

[0015]

[Example] 700 degrees C and roast for 29 minutes were performed for three used lithium secondary batteries (the diameter of 18mm, die length of 65mm) in the muffle furnace of an atmospheric-air ambient atmosphere. Next, it crushed and the good cutter (Made in the Ujiie Factory) which is a kind of a shear crusher ground these roast objects. Crushing and a grinding object were sifted out using 420 micrometers of JIS-Z-8801 standard sieves, and the fragment of an iron sheathing can was removed. Furthermore, the passing sieve was sifted out using the 149-micrometer screen, and carried out magnetism sorting of the passing sieve with the solenoid type magnetism sorting machine (Takaha Kagaku Kogyo Make). Magnetism was set as 920 oersteds. A result is shown in Table 1.

[0016]

[Table 1]

	品位 (w t. %)			分布率 (w t. %)			
	Co	Fe	C	重量	Co	Fe	C
420 μ m 網下	35.8	0.27	36.3	100.0	100.0	100.0	100.0
149 μ m 網上	41.5	0.51	6.1	32.3	37.4	60.3	5.4
磁着物	71.6	0.21	6.4	30.0	60.0	23.1	5.3
非磁着物	2.5	0.12	86.0	37.7	2.6	16.6	89.3

[0017] Co(es) of 60% of rates of distribution are collected by magnetic adhesives of 30% of weight rates so that clearly from Table 1. Co(es) of 37.4% of rates of distribution are collected, and if these are doubled, 97.4% of Co(es) are collected by 149 more micrometer screen oversize.

[0018]

[Effect of the Invention] According to this invention, the cobalt which is valuables is efficiently recoverable from a used lithium secondary battery simple. Moreover, since it is condensed, also in case cobalt refines this further, there is little effect of an impurity.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-245126

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/54				
B 0 9 B 5/00	Z A B			
C 2 2 B 7/00		C		
			B 0 9 B 5/ 00	Z A B A
			審査請求	未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-35689

(22) 出願日 平成6年(1994)3月7日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 宮下 博一

愛媛県新居浜市東田2丁目1529番地1

(72) 発明者 岡本 秀征

愛媛県新居浜市北新町3番地926号

(72) 発明者 富岡 大造

愛媛県新居浜市王子町1番7号

(54) 【発明の名称】 使用済みリチウム二次電池からのコバルトの回収方法

(57) 【要約】

【目的】 使用済みリチウム二次電池からコバルトを濃縮回収する新規な方法を提供することを目的とする。

【構成】 使用済みリチウム二次電池を焙焼し、次に粉碎した後、粉碎物をふるい分けし、ふるい下を磁石選別することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 使用済みリチウム二次電池を焙焼し、次に粉碎した後、粉碎物をふるい分けし、ふるい下を磁力選別することを特徴とする使用済みリチウム二次電池からのコバルトの回収方法。

【請求項2】 前記ふるい分けは、 $420 \sim 3360 \mu\text{m}$ の目開きで行うことを特徴とする請求項1記載の使用済みリチウム二次電池からのコバルトの回収方法。

【請求項3】 前記ふるい分けは、 $420 \sim 3360 \mu\text{m}$ の目開きで行なった後、さらにそのふるい下を $149 \sim 420 \mu\text{m}$ の目開きでふるい分けすることを特徴とする請求項1記載の使用済みリチウム二次電池からのコバルトの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、使用済みリチウム二次電池から有価金属、特にコバルトを回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム電池は、軽量、高電気容量の電池として知られている。この電池には、正極活物質として有価金属であるコバルトを含むリチウムコバルト複合酸化物が使用されているので、使用済みリチウム二次電池からこのような有価物を回収することは、資源の有効利用の観点から極めて重要である。

【0003】従来、使用済みリチウム二次電池から有価物を回収する方法としては具体的な提案はない。ただ、リチウム二次電池以外の一次電池や二次電池から有価物を回収する方法はいくつか提案されているが、これらは使用済みリチウム二次電池からコバルトを回収するのには適用できないものである。

【0004】例えば、使用済みマンガン乾電池を処理する方法として、これを破碎後、石灰を添加して焙焼し、焙焼残留物をふるい分けて、ふるい上を磁選するプロセスがあるが、使用済みリチウム二次電池をこのようなプロセスで処理すると、破碎後の焙焼となるためコバルトは酸化して非磁性となり回収できない。また、ふるい分けにおいても、ふるい上を磁選する方法では、コバルトはふるい下に分布してしまうので、この点でもこのプロセスは適用できない。

【0005】また、Ni-Cd電池を酸化焙焼してCdを揮発させたニッケル焼鉱を得てこれをフェロニッケル用原料とするプロセスもあるが、使用済みリチウム二次電池の場合は、焙焼しただけではFe、Alなどの不純物が多量に残り、Coを濃縮できない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の事情に鑑み、使用済みリチウム二次電池からコバルトを濃縮回収する新規な方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、本発明は、使用済みリチウム二次電池を焙焼し、次に粉碎した後、粉碎物をふるい分けし、ふるい下を磁力選別することを特徴とする使用済みリチウム二次電池からのコバルトの回収方法にある。

【0008】また、前記ふるい分けは、 $420 \sim 3360 \mu\text{m}$ の目開きで行うことを特徴とする前記コバルトの回収方法にある。また特に、前記ふるい分けは、 $420 \sim 3360 \mu\text{m}$ の目開きで行なった後、さらにそのふるい下を $149 \sim 420 \mu\text{m}$ の目開きでふるい分けすることを特徴とする前記コバルトの回収方法にある。

【0009】

【作用】本発明において、まず、使用済みリチウム二次電池を焙焼する。この焙焼は、セパレーターに用いられる多孔質ポリプロピレン等、電解液成分である6フッ化リン酸リチウム等、活物質の結着剤であるポリフッ化ビニリデン等、活物質と結着剤の合剤であるN-メチル-2-ピロリドン等の有機材料を分解、燃焼、または揮発させて除去するために行う。焙焼温度は好ましくは 350°C 以上、より好ましくは 500°C 以上である。上限は 1000°C で充分である。この焙焼においてはCo等の有価物は外装缶中に入っていて外装缶内は揮発した有機物で還元性となるので酸化されない。

【0010】次に焙焼物を破碎、粉碎する。この粉碎は前記焙焼により結着剤や溶剤が除去されて、非常に粉粒になり易くなっている有価物とこの有価物より比較的破碎され難い正極集電体として用いられるアルミニウム箔等、負極集電体として用いられている銅ネット、銅箔等や鉄製の円筒状外装缶とを次のふるい分けあるいは磁力選別で分離し易くするためである。

【0011】粉碎は、有価物がJIS-Z-8801標準ふるい $3360 \mu\text{m}$ 未満の粒度となるように行うのが好ましい。 $3360 \mu\text{m}$ より大きい粒度では次の磁力選別の工程で得られる磁着物の有価金属品位が低下する。破碎、粉碎には、周知の衝撃、摩擦、せん断、圧縮を単独または組み合わせて利用する破碎装置が適宜利用できる。

【0012】更に、粉碎物をふるい分けする。ふるい分けの粒度は適宜選択するが、 $420 \mu\text{m}$ から $3360 \mu\text{m}$ の目開きが好ましい。この工程により、鉄製の円筒状外装缶の破碎物がふるい上として取り除かれる。

【0013】次にふるい下を磁力選別し、有価物、特にコバルトを磁着物として回収する。ふるい下を全量磁力選別しても有価物を回収することができるが、磁力選別の前に更にふるい分けを行なうと粒度の粗い有価物を早期に回収することができ、磁力選別装置の規模を小さくすることができる。この後段のふるい分けの粒度は適宜選択すればよいが、 $149 \mu\text{m}$ から $420 \mu\text{m}$ が好ましい。ふるい下は炭素などの不純物を含んでいるので磁力選別して有価物、特にコバルトを磁着物として回収す

る。

【0014】回収した有価物は、Coの他にCu、Ni、Alなどを含んでいるが、そのまま電気炉で溶解し、スラグを取り除いた後、酸浸出等の一般的な方法で精錬できる。

【0015】

【実施例】使用済みリチウム二次電池（直径18mm、長さ65mm）3個を大気雰囲気のマッフル炉中にて700℃、29分間の焙焼を行なった。次にこれらの焙焼物をせん断破碎機的一种であるグッドカッター（株）*10

* 氏家製作所製）で破碎、粉碎した。破碎、粉碎物をJIS-Z-8801標準ふるい420μmを用いてふるい分けし、鉄製の外装缶の破片を取除いた。更にふるい下は149μmのふるいを用いてふるい分けし、ふるい下をソレノイド式磁力選別機（（株）鷹羽科学工業製）にて磁力選別した。磁力は920エルステッドに設定した。結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

	品位 (wt. %)			分布率 (wt. %)			
	Co	Fe	C	重量	Co	Fe	C
420μm網下	35.8	0.27	36.3	100.0	100.0	100.0	100.0
149μm網上	41.5	0.51	6.1	32.3	37.4	60.3	5.4
磁着物	71.6	0.21	6.4	30.0	60.0	23.1	5.3
非磁着物	2.5	0.12	86.0	37.7	2.6	16.6	89.3

【0017】表1から明らかなように、重量割合30% 20の磁着物に分布率60%のCoが回収されている。さらに149μm網上には、分布率37.4%のCoが回収されており、これらを合せると97.4%のCoが回収されている。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、使用済みリチウム二次電池から有価物であるコバルトを簡便に効率良く回収できる。また、コバルトは濃縮されているので、さらにこれを精錬する際にも不純物の影響が少ない。